

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-125629

⑤ Int. Cl.³

G 03 C 1/035
1/09

識別記号

庁内整理番号

7915-2H
7915-2H

⑬ 公開 平成4年(1992)4月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全18頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑮ 特 願 平2-249588

⑯ 出 願 平2(1990)9月18日

⑰ 発 明 者 村 上 修 二 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑱ 発 明 者 大 矢 行 男 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 細 書

1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

反射支持体上に、少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層中にハロゲン化銀粒子を構成する全ハロゲン化銀の90モル%以上が塩化銀であり、しかも、実質的に沃化銀を含まない塩臭化銀乳剤であって、かつカルボニル、テルロシアナト、セレノシアナト、チオシアナト、イソチオシアナト、シアナト、イソシアナト又はアシド配位子を少なくとも1つ有するコバルト、レニウム、オスミウム、ルテニウム、パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム、インジウム、ガリウム錯体の少なくとも一種を乳剤粒子生成時に存在させたハロゲン化銀粒子からなるハロゲン化銀カラー写真感光材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はハロゲン化銀感光材料に関し、特にハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

〔従来技術〕

近年、大量のプリントを短納期で仕上げるためカラー印画紙用感光材料には迅速処理性が望まれている。

その一つの方法として使用するハロゲン化銀乳剤として、塩化銀乳剤、または塩化銀含有率の高い塩臭化銀乳剤を用いることにより発色現象の迅速化を図ることが知られている。例えば、米国特許4,183,756号、同4,225,668号、特開昭55-26589号、同58-91444号、同58-95339号、同58-94340号、同58-95736号、同58-106538号、同58-107531号、同58-107532号、同58-107533号、同58-108533号、同58-125612号などに上記技術に関する記載がある。

しかしながら塩化銀乳剤又は塩化銀含有率の高い塩臭化銀乳剤は、かぶりが高い、また感度が低い、さらに相反則不軌特性、すなわち露光強度による感度、階調の変化が大きい等の欠点を有する。

上記欠点を解決するために、様々な試みがなされている。

特開昭51-139323号、同59-171947号などに周期律表第Ⅵ族金属化合物を含有させることにより、処理安定性と相反則不軌特性が改良されることが記載されている。

しかし前記開示技術では塩化銀又は高塩化銀含有率のハロゲン化銀における問題を解決するには充分でない。

また特開平1-183847号には、臭化銀含有率の高い臭化銀含有相を有する高塩化銀含有率のハロゲン化銀に鉄イオンを含有させることにより高感度化、相反則不軌特性の改良及び露光時の温度変化による感度、階調の変化の改良がなされることが記載されている。

しかし、上記問題点はほぼ解決されたものの露光と処理の間の時間間隔により感度の変化(潜像安定性)が大きいという問題がある。

特開昭55-135832号では、カドミウム、鉛、銅、亜鉛をドーピングすることにより、高感度乳剤が得ら

れると記載されているが、本発明者らの研究では、高感度と相反則改良を同時に満足するものではなかった。特開平2-20852号ではニトロシル又はチオニトロシル配位子を持つ遷移金属の錯体を含むハロゲン化銀乳剤について述べられているが、高感度化については特に述べられていない。

また特開平2-20853号及び同2-20855号では、シアノ配位子を有する錯体について高感度化の記載があるが、シアノ配位子は毒性が強く、使用において環境の問題が大きい。また高感度化と相反則不軌改良を同時に満たしていないことがわかった。

(発明の目的)

本発明の目的は、高感度、低かぶり、かつ相反則不軌特性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

(問題を解決するための手段)

本発明の上記目的は、反射支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前

記ハロゲン化銀乳剤層中にハロゲン化銀粒子を構成する全ハロゲン化銀の90mol%以上が塩化銀であり、しかも、実質的に沃化銀を含まない塩臭化銀乳剤であって、かつカルボニル、テルロシアナト、セレンシアナト、チオシアナト、イソチオシアナト、シアナト、イソシアナト、又はアシド配位子を少なくとも1つ有するコバルト、レニウム、オスミウム、ルテニウム、パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム、インジウム、ガリウム錯体の少なくとも一種を乳剤粒子生成時に存在させたハロゲン化銀粒子からなるハロゲン化銀カラー写真感光材料によって達成される。

以下に本発明の詳細を説明する。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に含まれるハロゲン化銀粒子は、塩化銀含有率が90mol%以上の実質的に沃化銀を含まない塩臭化銀又は塩臭化銀である。本発明の効果が好ましい塩化銀含有率は、95mol%以上、特に好ましくは98～99.9mol%である。

本発明において実質的に沃化銀を含まないとは、沃化銀含有率が0.5mol%以下の塩沃臭化銀を謂うが、沃化銀を含まない塩臭化銀が好ましい。

本発明においては、臭化銀含有率が0.1～2mol%の塩臭化銀が好ましく用いられる。

本発明に係るハロゲン化銀粒子は、均一組成だけの粒子を用いてもよいし、組成の異なる他のハロゲン化銀粒子と混合して用いてもよい。

また、本発明の効果が損なわれない範囲内で塩化銀含有率が90mol%以下のハロゲン化銀粒子と混合して用いてもよい。

また本発明の90mol%以上の塩化銀含有率を有するハロゲン化銀粒子が含有されるハロゲン化銀乳剤層においては、該乳剤層に含有される全ハロゲン化銀粒子に占める塩化銀含有率90mol%以上のハロゲン化銀粒子割合は60mol%以上、好ましくは80mol%以上である。本発明のハロゲン化銀粒子の組成は、臭化銀含有率の異なる相が局在しない内部から外部に到るまで均一なものが好ましい。臭化銀局在相が存在すると潜像安定性に問題

がある。

本発明のハロゲン化銀粒子に含まれる錯体のより好ましい金属としては、オスミウム、ルテニウム、レニウム、白金、パラジウムであり、より好ましい金属としてはオスミウム、ルテニウム、レニウムである。本発明の錯体の配位子でより好ましいのは、カルボニル、チオシアナト、イソチオシアナト、シアナト、イソシアナト、アシド、であり、より好ましいのは、チオシアナト、シアナト、アシドである。

本発明のハロゲン化銀粒子にドーピングされる本発明の錯体化合物 (I) の例を以下に示すがこれに限られるものではない。



化合物 (I)

(1) $K_2 [Ru(SCN)_6]$	(2) $K_2 [Ru(SCN)_6]$	(3) $K_2 [Ir(SCN)_6]$
(4) $K_2 [Ru(OCN)_6]$	(5) $K_2 [Ru(NCS)_6]$	(6) $K_2 [Ru(N_3)_6]$
(7) $K_2 [Rh(SCN)_6]$	(8) $K_2 [In(SCN)_6]$	(9) $K_2 [Re(SCN)_6]$
(10) $K_2 [Re(SCN)_6]$	(11) $K_2 [Re(TeCN)_6]$	(12) $K_2 [Re(SeCN)_6]$
(13) $K_2 [In(OCN)_6]$	(14) $K_2 [Re(OCN)_6]$	(15) $K_2 [Re(NCS)_6]$
(16) $K_2 [Re(N_3)_6]$	(17) $K [In(OCN)_6(OH)_2]$	(18) $K_2 [Ga(SCN)_6]$
(19) $K_2 [Os(SCN)_6]$	(20) $K_2 [Os(SCN)_6]$	(21) $K_2 [Os(TeCN)_6]$
(22) $K_2 [Os(OCN)_6]$	(23) $K_2 [Os(NCO)_6]$	(24) $K_2 [Os(SCN)_6Cl_2]$
(25) $K_2 [Os(N_3)_6]$	(26) $K_2 [Pd(SCN)_6]$	(27) $K_2 Pd(OCN)_6]$
(28) $K_2 [Pt(N_3)_6]$	(29) $K_2 [Pt(SCN)_6]$	(30) $K_2 [Pt(OCN)_6]$
(31) $K_2 [Co(SCN)_6]$	(32) $Ru(CO)_6$	(33) $RuH_2(CO)_6$
(34) $RuCl_2(CO)_6$	(35) $Re_2Cl_2(CO)_6$	(36) $Re_2H_4(CO)_6$



これら錯体化合物の使用量は銀 1 モル当り $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが本発明の効果が大きくさらに好ましい。

本発明のハロゲン化銀粒子は、好ましくは、潜像が主として表面に形成される粒子であるが、潜像が粒子内部に形成される粒子でもよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、還元性物質を用いる還元増感法、貴金属化合物を用いる貴金属増感法などを併せて用いることができる。

本発明においては、カルコゲン増感剤を用いることができる。カルコゲン増感剤とは硫黄増感剤、セレン増感剤、テルル増感剤の総称であるが、硫黄増感剤、セレン増感剤が好ましい。

特に硫黄増感が好ましく、上記の硫黄増感には、硫黄増感剤として種々のものを用いることができる。例えばチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソチアシアネート、シスチン、p-トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他米国特許 1,574,944 号、同 3,856,955 号、ドイツ特許 1,422,869 号、特公昭

56-24937 号、特開昭 55-45016 号等に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるに十分な量でよい。この量は、pH、温度、AgX 粒子の大きさなど種々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、目安としては、AgX 1 モル当たり $10^{-7} \sim 10^{-1}$ モルが好ましい。

本発明を実施する際の特に好ましい化学増感手段は、硫黄増感及び金増感を併用することである。これにより、顕著な増感効果のみならずかぶりに対する抑制効果をも得られる。

前記の金増感の金増感剤 (金含有化合物) としては、金の酸化数が +1 価でも +3 価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールドなどが挙げられる。

金増感剤の添加量についても種々の条件により異なるが、金化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モル当り $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モルが好ましく、 $2 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ がより好ましく、 $2.6 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-3}$ モルがさらに好ましい。

本発明において、化学熟成の温度は所期の増感が達成されれば任意であるが、 $90^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $80^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $70^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ である。

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子の粒子径は特に制限はないが、迅速処理性及び感度等、他の写真性能等を考慮すると、好ましくは $0.2 \sim 1.6 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.25 \sim 1.2 \mu\text{m}$ の範囲である。

ハロゲン化銀粒子の粒子径の分布は、多分散であってもよいし、単分散であってもよい。好ましくはハロゲン化銀粒子の粒径分布において、その変動係数が 0.22 以下、更に好ましくは 0.15 以下の単分散ハロゲン化銀粒子である。

尚変動係数は、標準偏差 (σ) と平均粒子サイ

ズ (\bar{x}) との比 (σ/\bar{x}) である。

本発明において、乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は酸性法、中性法、アンモニウム法のいずれで得られたものでもよい。該粒子は一時に成長させてもよいし、種粒子をつくった後、成長させてもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子の形状は任意のものを用いることができる。好ましい1つの例は、 $\{100\}$ 面を結晶表面として有する立方体である。8面体、14面体、12面体等の形状を有する粒子を用いることもできる。更に、双晶面を有する粒子を用いてもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、増感色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。本発明に用いられるハロゲン化銀写真感光材料は、 720nm 以下、好ましくは 400nm 以上 700nm 以下の波長域に分光感度の極大値を有するハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤層を少なくとも1層有する。増感色素は単独で、又は、2種以上を組合せて用いてもよい。増感色素ととも

にそれ自身分光増感作用を持たない色素、或いは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させてもよい。

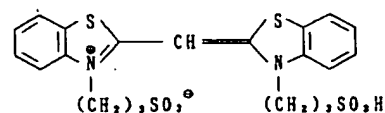
更に、これらの増感色素は、その本来の分光増感作用の目的以外に階調調整及び現像調整等の目的に使用することもできる。

増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキサノール色素等を用いることができる。

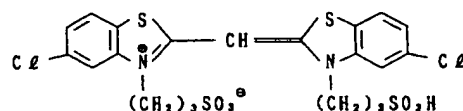
以下に本発明に好ましく用いられる増感色素の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。



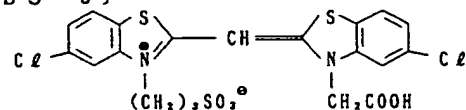
〔BS-1〕



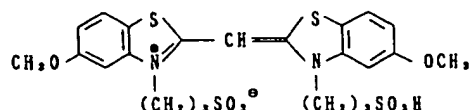
〔BS-2〕



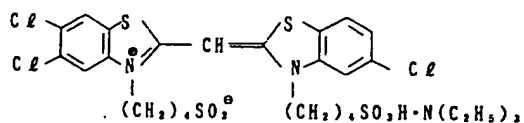
〔BS-3〕



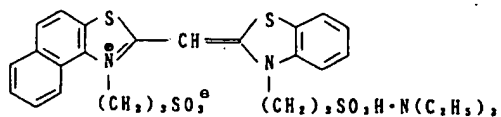
〔BS-4〕



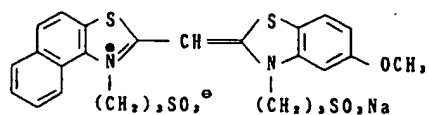
(BS-5)



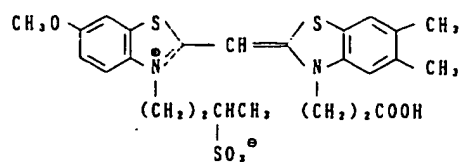
(BS-6)



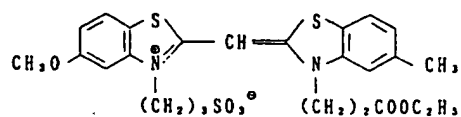
(BS-7)



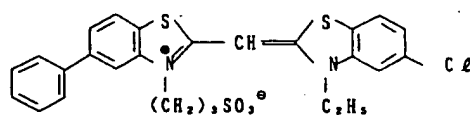
(BS-8)



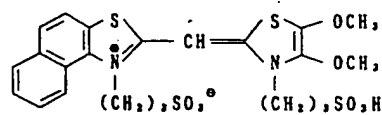
(BS-9)



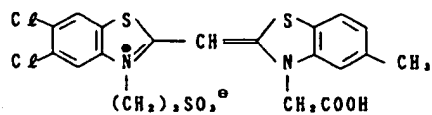
(BS-10)



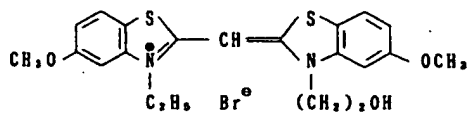
(BS-11)



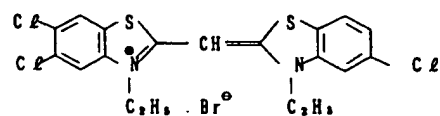
(BS-12)



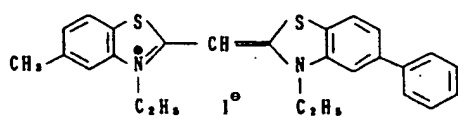
(BS-13)



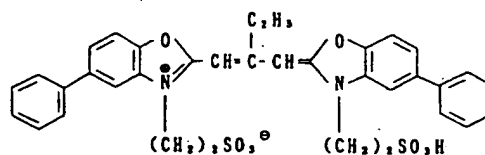
(BS-14)



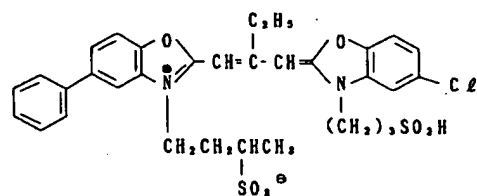
(BS-15)



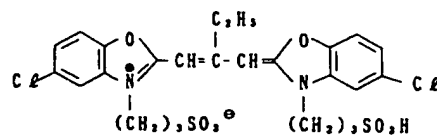
(GS-1)



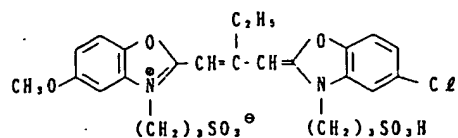
(GS-2)



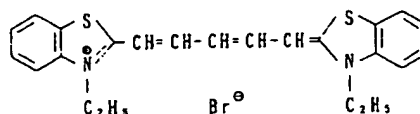
(GS-3)



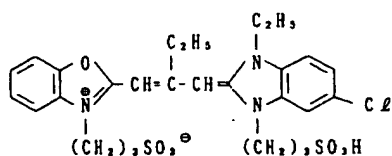
(GS-4)



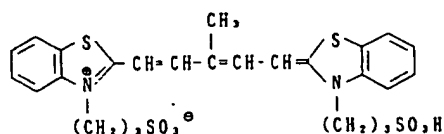
(RS-1)



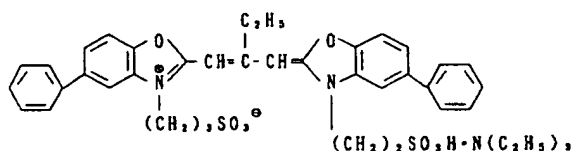
(GS-5)



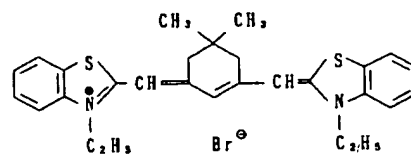
(RS-2)



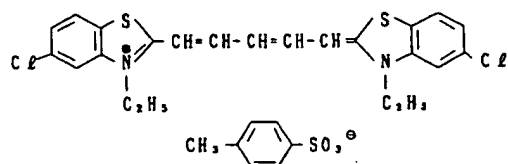
(GS-6)



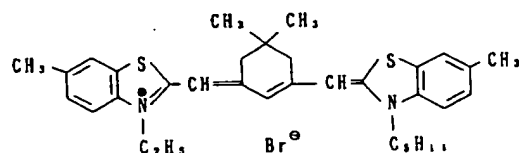
(RS-3)



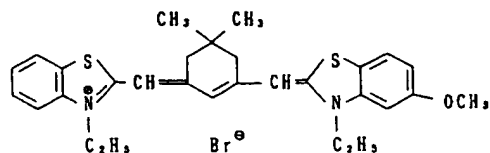
(RS-4)



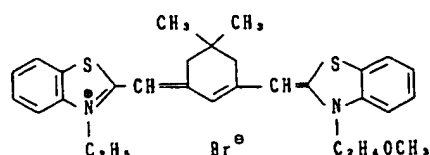
(RS-7)



(RS-5)



(RS-6)



本発明のハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、或いは写真処理中のかぶりの防止、又は写真性能を安定に保つ事を目的として化学熱成中、化学熱成の終了時、及び／又は化学熱成の終了後ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでに、かぶり防止剤又は安定剤を加えることができる。

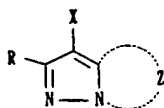
本発明に用いられるハロゲン化銀写真感光材料のバインダとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、必要に応じて他のゼラチン、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、それ以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一或いは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料にはイエローカプラー、マゼンタカプラー、シアンカプラー等の色素形成カプラーが用いられる。

本発明において、イエローカプラーとしては、アシルアセトアニリド系カプラーを好ましく用いることができる。これらのうち、ベンゾイルアセトアニリド系及びピバロイルアセトアニリド系化合物は有利であり、特に特開昭63-85631号に記載されている例示化合物Y-1～Y-146、特開昭63-97951号に記載されている例示化合物Y-1～Y-98及び特開平1-156748号(67～78頁)に記載されている例示化合物Y-1～Y-24等が好ましく用いられる。

本発明に好ましく用いられるマゼンタカプラーとしては、下記一般式〔M-I〕及び〔M-XI〕で表されるマゼンタカプラーが挙げられる。

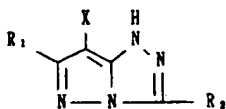
一般式〔M-I〕



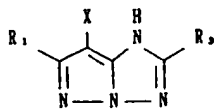
ならびにスピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基等も挙げられる。

一般式〔M-I〕で表されるものは更に具体的には例えば下記一般式〔M-II〕～〔M-VII〕により表される。

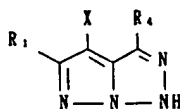
一般式〔M-II〕



一般式〔M-III〕



一般式〔M-IV〕



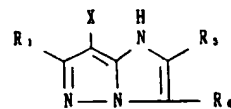
式中、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表し、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子又は発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。

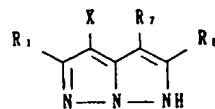
又、Rは水素原子又は置換基を表す。

Rの表す置換基としては特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオの各基、

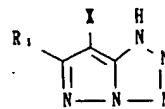
一般式〔M-V〕



一般式〔M-VI〕



一般式〔M-VII〕

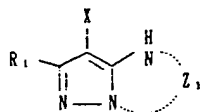


前記一般式〔M-II〕～〔M-VII〕においてR1～R8及びXは前記R及びXと同義である。

又、一般式〔M-I〕の中でも好ましいのは、下記一般式〔M-VIII〕で表されるものである。



一般式 (M-VI)

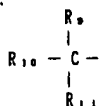


式中 R_1 、 X 及び Z_1 は一般式 (M-I) における R 、 X 及び Z と同義である。

前記一般式 (M-II) ~ (M-VI) で表されるマゼンタカプラーの中で特に好ましいものは一般式 (M-II) で表されるマゼンタカプラーである。

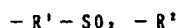
前記複素環上の置換基 R 及び R_1 として最も好ましいのは、下記一般式 (M-IX) により表されるものである。

一般式 (M-IX)



式中、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} はそれぞれ前記 R と同義である。

一般式 (M-X)



式中 R^1 はアルキレン基を、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R^1 で示されるアルキレン基は好ましくは直鎖部分の炭素数が2以上、より好ましくは3ないし6であり、直鎖、分岐を問わない。

R^2 で示されるシクロアルキル基としては5~6員のもの好ましい。

一般式 (M-I) で表される化合物の具体例としては特開昭63-167360号の第5頁右下欄~第9頁左下欄に記載のM-1~M-61ならびに特開昭62-166339号の第18頁右上欄~第32頁右上欄に記載されている化合物の中で、No. 1~4, 6, 8~17, 19~24, 26~43, 45~59, 61~104, 106~121, 123~162, 164~223で示される化合物等を挙げることができる。



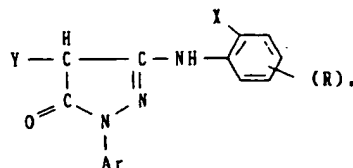
又、前記 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} の中の二つ例えば R_9 と R_{10} は結合して飽和又は不飽和の環 (例えばシクロアルカン、シクロアルケン、複素環) を形成してもよく、更に該環に R_{11} が結合して有機炭化水素化合物残基を構成してもよい。

一般式 (M-IX) の中でも好ましいのは、(i) R_9 ~ R_{11} の中の少なくとも二つがアルキル基の場合、(ii) R_9 ~ R_{11} の中の一つ例えば R_{11} が水素原子であって、他の二つ R_9 と R_{10} が結合して根元炭素原子と共にシクロアルキルを形成する場合、である。

更に (i) の中でも好ましいのは、 R_9 ~ R_{11} の中の二つがアルキル基であって、他の一つが水素原子又はアルキル基の場合である。

又、一般式 (M-I) における Z により形成される環及び一般式 (M-VI) における Z_1 により形成される環が有してもよい置換基、並びに一般式 (M-II) ~ (M-VI) における R_2 ~ R_8 としては下記一般式 (M-XI) で表されるものが好ましい。

一般式 (M-XI)



式中、 Ar はアリール基、 X はハロゲン原子、アルコキシ基又はアルキル基、 R はベンゼン環に置換可能な基を表す。 n は1又は2を表す。 n が2の時は R は同じ基であっても異なった基でもよい。 Y は芳香族第1級アミン系発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱しうる基を表す。

一般式 (M-XI) において、 Y で表される芳香族第1級アミン系発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱し得る基としては、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アリールチオ基、アルキ

ルチオ基、 $-N$ Z (Z は窒素原子と共に炭素

原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子の中から選ばれる原子と5～6員環を形成するに要する原子群を表す。)等が挙げられる。ここでYは水素原子を表すことはない。

以下にYで表される基の具体例を挙げる。

ハロゲン原子：塩素、臭素、弗素等の原子、

アルコキシ基：エトキシ基、ベンジルオキシ基、メトキシエチルカルバモイルメトキシ基、テトラデシルカルバモイルメトキシ基等、

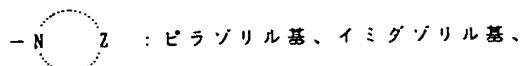
アリールオキシ基：フェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-ニトロフェノキシ基等

アシルオキシ基：アセトキシ基、ミリストイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等

アリールチオ基：フェニルチオ基、2-ブトキシ-5-オクチルフェニルチオ基、2,5-ジヘキシルオキシフェニルチオ基等

アルキルチオ基：メチルチオ基、オクチルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ベンジルチオ基、2-(ジエチルアミノ)エチルチオ基、エトキシカルボニルメチルチオ基、エトキシジエチルチオ基、

フェノキシエチルチオ基等

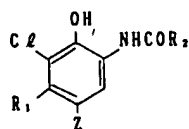


トリアゾリル基、テトラゾリル基等

一般式〔M—XI〕で表されるカプラーとしては、例えば特開昭63-52138号に記載の例示化合物No.218～No.244等を挙げることができ、更に米国特許2,600,788号、同3,061,432号、同3,062,653号、同3,127,269号、同3,311,476号、同3,152,896号、同3,419,391号、同3,519,429号、同3,555,318号、同3,684,514号、同3,888,680号、同3,907,571号、同3,928,044号、同3,930,861号、同3,930,866号、同3,933,500号、特開昭49-29639号、同49-111631号、同49-129538号、同50-13041号、同52-58922号、同55-62454号、同55-118034号、同56-38043号、同57-35858号、同60-2953号、同60-23855号、同60-60644号、英国特許1,247,493号、ベルギー特許789,116号、同792,525号、西独特許2,156,111号、特公昭46-60479号、同57-36577号等に記載されている。

本発明に好ましく用いられるシアンカプラーとしては、下記一般式〔C—I〕及び〔C—II〕で表されるシアンカプラーが挙げられる。

一般式〔C—I〕



式中、R₁は炭素原子数2～6のアルキル基を表す。

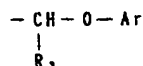
R₂はバラスト基を表す。Zは水素原子又は発色現像主薬の酸化体との反応により離脱可能な原子もしくは基を表す。

R₁で表されるアルキル基は直鎖でも分岐でもよく、置換基を有するものも包含する。

R₂で表されるバラスト基は、カプラーが適用される層からカプラーを実質的に他層へ拡散できないようにするのに十分な嵩ばりをカプラー分子に与えるところの大きさと形状を有する有機基である。

該バラスト基として好ましいものは下記一般式

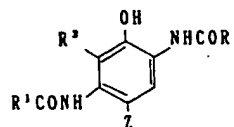
で表されるものである。



R₃は炭素原子数1～12のアルキル基を表し、Arは、フェニル基等のアリール基を表し、このアリール基は置換基を有するものを包含する。

一般式〔C—I〕で表されるシアンカプラーの具体例としては、特開平1-156748号第116頁～119頁に記載されている例示化合物PC-1～PC-19、特開昭62-249151号に記載されている例示化合物C-1～C-28の他、特公昭49-11572号、特開昭61-3142号、同61-9652号、同61-9653号、同61-39045号、同61-50136号、同61-99141号、同61-105545号などに記載されているシアンカプラーを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

一般式〔C—II〕



式中、 R^1 はアルキル基又はアリール基を表す。 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表す。又、 R^3 は R^1 と共同して環を形成してもよい。 Z は水素原子又は芳香族第1級アミン系発色現像主薬の酸化体との反応により離脱可能な基を表す。

前記一般式で〔C-II〕で表されるシアンカプラーにおいて、 R^1 で表されるアルキル基としては、炭素数1~32のものが好ましく、これらは直鎖でも分岐でもよく、置換基を有するものも含む。

R^1 で表されるアリール基としてはフェニル基が好ましく、置換基を有するものも含む。

R^2 で表されるアルキル基としては炭素数1~32のものが好ましく、これらのアルキル基は直鎖でも分岐でもよく、又置換基を有するものも含む。

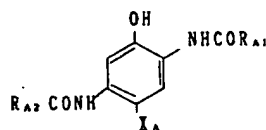
R^2 で表されるシクロアルキル基としては炭素数3~12のものが好ましく、これらのシクロアルキル基は置換基を有するものも含む。

R^3 で表されるアリール基としてはフェニル基

有するものを含む)が挙げられるが、好ましくは、ハロゲン原子、アリールオキシ基、アルコキシ基である。

上述のシアンカプラーのうち特に好ましいものは、下記一般式〔C-II-A〕で示されるものである。

一般式〔C-II-A〕



式中、 R_{A1} は少なくとも1個のハロゲン原子で置換されたフェニル基を表し、これらのフェニル基は更にハロゲン原子以外の置換基を有するものを含む。 R_{A2} は前記一般式〔C-II〕の R^1 と同義である。 X_A はハロゲン原子、アリールオキシ基又はアルコキシ基を表し、置換基を有するものを含む。

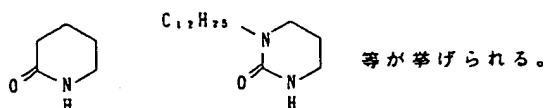
一般式〔C-II〕で表されるシアンカプラーの代表的具体例としては、特開昭63-96656号に記載されている例示化合物C-1~C-25、特開平1-

が好ましく、置換基を有するものも含む。

R^2 で表される複素環基としては5~7員のものが好ましく、置換基を有するものを含み、又縮合していてもよい。

R^3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、該アルキル基及び該アルコキシ基は置換基を有するものを含むが、 R^3 は好ましくは水素原子である。

又、 R^1 と R^3 が共同して形成する環としては5~6員環が好ましく、その例としては、



等が挙げられる。

一般式〔C-II〕において Z で表される発色現像主薬の酸化体との反応により離脱可能な基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基及びイミド基など(それぞれ置換基を

156748号第124頁~127頁に記載されている例示化合物PC-II-1~PC-II-31の他、特開昭62-178962号第7頁右下の欄~9頁左下の欄、特開昭60-225155号第7頁左下の欄~10頁右下の欄、特開昭60-222853号第6頁左上の欄~8頁右下の欄及び特開昭59-185335号第6頁左下の欄~9頁左上の欄に記載された2,5-ジアシルアミノ系シアンカプラー等が挙げられる。

上記の色素形成カプラー等の疎水性化合物は、通常、沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒や水不溶性高分子化合物に必要に応じて低沸点、及び又は水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダ中に界面活性剤を用いて攪拌器、ホモジナイザ、コロイドミル、フロージェットミキサ、超音波装置等の分散手段を用いて、乳化分散した後、目的とする親水性コロイド層中に添加すればよい。

本発明においては、高沸点有機溶媒として誘電率6.0未満のものが好ましく用いられる。

下限については、特に限定はしないが誘電率が

1.9以上が好ましい。例えば誘電率6.0未満のフタル酸エステル、磷酸エステル等のエステル類、有機酸アミド類、ケトン類、炭化水素化合物等である。

高沸点有機溶媒の具体例としては、特開昭62-166331号第41頁記載の例示有機溶媒1~22等を挙げることができる。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料には、水溶性染料、色かぶり防止剤、画像安定剤、硬膜剤、可塑剤、ポリマーラテックス、紫外線吸収剤、ホルマリンスカベンジャ、媒染剤、現像促進剤、現像遅延剤、蛍光増白剤、マツト剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤等を任意に用いることができる。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料の写真構成層はバライタ紙または α -オレフィンポリマー等をラミネートした紙及び紙支持体と α -オレフィン層が容易に剝離できる紙支持体、合成紙等の可換性反射支持体、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ

エチレンテレフタレート、ポリカーボネイト、ポリアミド等の半合成または合成高分子からなるフィルムに白色顔料を含有、あるいは塗布した反射支持体や金属、陶器などの剛体等に塗布できる。又は、120~160 μ mの薄手型反射支持体を用いる事もできる。

白色顔料としては、無機及び/又は有機の白色顔料を用いることができ、好ましくは無機の白色顔料であり、例えば、硫酸バリウム等のアルカリ土金属の硫酸塩、炭酸カルシウム等のアルカリ土金属の炭酸塩、微粉珪酸、合成珪酸塩のシリカ類、珪酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイ等が挙げられる。白色顔料は好ましくは硫酸バリウム、酸化チタンである。

本発明に係るハロゲン化銀感光材料は、必要に応じて支持体表面にコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等を施した後、直接又は下塗層(支持体表面の接着性、帯電防止性、寸度安定性、耐摩擦性、硬さ、ハレーション防止性、摩擦特性及び/又は

その他の特性を向上するための1または2以上の下塗層)を介して塗布されてもよい。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤を用いた写真感光材料の塗布に際して、塗布性を向上させる為に増粘剤を用いても良い。塗布法としては2種以上の層を同時に塗布する事の出来るエクストルージョンコーティング及びカーテンコーティングが特に有用である。

本発明においてハロゲン化銀写真感光材料の現像処理には、種々のカラー写真プロセスにおいて広範囲に使用されている公知のものが包含される。

[実施例]

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

実施例1

40℃に保温した2%ゼラチン水溶液1000ml中に下記(A液)及び(B液)をpAg=6.5、pH=3.0に制御しつつ30分かけて同時添加し、更に下記(C液)及び(D液)をpAg=7.3、pH=5.5に制御しつつ120分かけて同時添加した。

このとき、pAgの制御は特開昭59-45437号記載の方法により行い、pHの制御は硫酸又は水酸化ナトリウムの水溶液を用いて行った。

(A液)

塩化ナトリウム	3.42 g
臭化カリウム	0.03 g
水を加えて	200 ml

(B液)

硝酸銀	10 g
水を加えて	200 ml

(C液)

塩化ナトリウム	102.7 g
臭化カリウム	1.0 g
水を加えて	600 ml

(D液)

硝酸銀	300 g
水を加えて	600 ml

添加終了後、花王アトラス社製デモールNの5%水溶液と硫酸マグネシウムの20%水溶液を用いて脱塩を行った後、ゼラチン水溶液と混合して

平均粒径 $0.45 \mu\text{m}$ 、変動係数 (σ/\bar{x}) = 0.07、塩化銀含有率 99.5 モル% の単分散立方体乳剤 EMP-1 を得た。

EMP-1 に対して、下記化合物を用いて 65°C で最適増感を行ない緑感性ハロゲン化銀乳剤 Em-1 を得た。

チオ硫酸ナトリウム 1.5mg/モル AgX

安定剤 SB-5 6×10^{-4} モル/AgX

増感色素 GS-6 3×10^{-4} モル/AgX

次に Em-1 とは、溶液 (C 液) に (I-1) を銀モル当り 1.1×10^{-3} モル加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを Em-2 とした。

さらに Em-2 に添加した (I-1) の化合物の代りにそれぞれ (I-13)、(I-20) を同量モル含有した乳剤を Em-3 及び Em-4 とした。

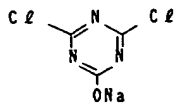
また比較試料として Em-2 の (I-1) の代りにそれぞれ (IR-1)、(IR-2) を同量モル含有させた乳剤を Em-5、Em-6 とした。

IR-1 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$

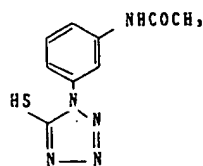
IR-2 $\text{K}_2[\text{CrCl}_6]$

DNP ジノニルフタート

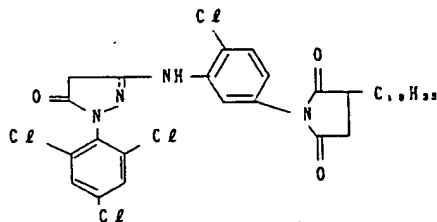
H-1:



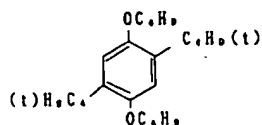
SB-5:



MM-1:



ST-3:



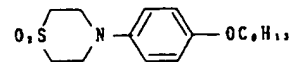
紙支持体の片面にポリエチレンを別の面 (写真構成層を塗設する側の面) に酸化チタンを含有するポリエチレンをラミネートした支持体上に以下に示す各層を塗設し、試料 101 を作成した。

層	添加物	使用量
第 2 層 (保護層)	ゼラチン	1.0g/m ²
第 1 層 (緑感層)	Em-1 マゼンタジ- (MM-1) 色画像安定剤 (ST-3) " (ST-4) " (ST-5) DNP	0.36g/m ² (銀量換算) 0.35g/m ² 0.15g/m ² 0.15g/m ² 0.15g/m ² 0.20g/m ²
支持体	ポリエチレンラミネート紙	

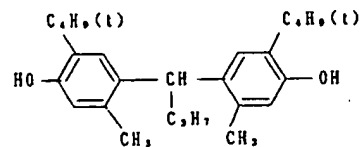
尚、硬膜剤としては、H-1 を第 2 層に添加した。



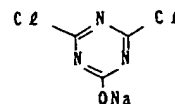
ST-4:



ST-5:



H-1:



試料101のE₁-1に代えて、E₁-2～E₁-6を各々用いる他は同様にして試料102～106を作製した。

こうして得られた試料について、以下の方法で性能を評価し、結果を表-1に示した。

(1) センシトメトリ

緑色光にて0.05秒でウェッジ露光し、以下の処理工程に従って発色現像処理した後、光学濃度計（コニカ製PDA-65型）を用いて濃度測定し、かぶり濃度より0.8高い濃度を得るのに必要な露光量の逆数の対数で感度を表した。

(2) 相反則不軌特性

緑色光にて、上記センシトメトリと同じ露光量となるように10秒でウェッジ露光を行ない上記と同様にしてセンシトメトリを行なった。0.05秒で露光したときの感度を100としたときの10秒露光の試料の相対感度で表した。

(3) かぶり濃度

未露光試料を発色現像処理し、光学濃度計（コニカ製；PDA-65型）を用いて濃度測定した。

評価に用いた処理条件は下記の通りである。

処理工程	温 度	時 間
発色現像	35.0 ± 0.3 °C	45 秒
漂白定着	35.0 ± 0.5 °C	45 秒
安定化	30 ~ 34 °C	90 秒
乾 燥	60 ~ 80 °C	60 秒

発色現像液

純 水	800 ml
トリエタノールアミン	10 g
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	5 g
臭化カリウム	0.02 g
塩化カリウム	2 g
亜硫酸カリウム	0.3 g
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-	
ジホスホン酸	1.0 g
エチレンジアミン四酢酸	1.0 g
カテコール-3,5-ジホスホン酸	
二ナトリウム	1.0 g
N-エチル-N-β-メタンスルホン	
アミドエチル-3-メチル-4-	

アミノアニリン硫酸塩	4.5 g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチル	
ベンズスルホン酸誘導体)	1.0 g
炭酸カリウム	27 g
水を加えて全量を1ℓとし、pH=10.10に調整する。	

漂白定着液

エチレンジアミン四酢酸第二鉄	
アンモニウム2水塩	60 g
エチレンジアミン四酢酸	3 g
チオ硫酸アジモニウム	
(70%水溶液)	100 ml
亜硫酸アンモニウム	
(40%水溶液)	27.5 ml

水を加えて全量を1ℓとし、炭酸カリウム又は水酢酸でpH=5.7に調整する。

安定化液

5-クロル-2-メチル-4-	
イソチアゾリン-3-オン	1.0 g
エチレングリコール	1.0 g

1-ヒドロキシエチリデン	
1,1-ジホスホン酸	2.0 g
エチレンジアミン四酢酸	1.0 g
水酸化アンモニウム	
(20%水溶液)	3.0 g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチル	
ベンズスルホン酸誘導体)	1.5 g
水を加えて全量1ℓとし、硫酸又は水酸化カリウムでpH=7.0に調整する。	



表-1 からわかるように本発明の試料は、高感度であり、かつ相反則不軌特性が改善される。

実施例 2

特開平1-183647号を参考にして粒子表面に臭化銀局在相を有する乳剤を調製した。50℃に保温した3%ゼラチン水溶液に塩化ナトリウム6gを加え硝酸銀10gを含む溶液と塩化ナトリウム3.44g含む溶液とを激しく攪拌しながら添加し、次いで硝酸銀292g含む溶液と塩化ナトリウム100.5g含む溶液とを激しく攪拌しながら添加した。次いで、増感色素GS-6を290mg加えて15分間攪拌後、硝酸銀8gを含む水溶液と塩化ナトリウム0.55g、臭化カリウム4.5gとを含む溶液とを激しく攪拌しながら40℃で添加、混合した。E.-1と同様に脱塩水洗、再分散を行ない、平均0.43 μ m変動係数0.07の乳剤を得た。X線回折測定したところ主ピークが塩化銀100%であり、副ピークとして塩化銀が60~80モル%が認められ、臭化銀相が局在した粒子ができていることがわかった。次いでこの乳剤にチオ硫酸ナトリウム及び前記化合物(SB

表 - 1

試料	使用乳剤	化合物 (I)	感度	相反則不軌	備考
101	Em-1	-	100	68	比較
102	Em-2	I-1	180	85	本発明
103	Em-3	I-13	179	86	"
104	Em-4	I-20	175	88	"
105	Em-5	IR-1	95	78	比較
106	Em-6	IR-2	104	67	"

-5)により最適に化学増感を施した。こうして得られた乳剤をE.-7とした。

E.-7とは、化学増感に、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸ナトリウム及びSB-5を用いる以外は、E.-7と同様に調製した乳剤をE.-8とした。

ただしE.-7及びE.-8の作成時には使用する塩化ナトリウム100.5gを含む水溶液に化合物(I-1)をE.-1と同量添加して調製した。

また、E.-1及びE.-2とは化学増感時にチオ硫酸ナトリウム、塩化金酸ナトリウム及びSB-5を用いる他は、同様に調製した乳剤をそれぞれE.-9、E.-10とした。

E.-7、E.-8、E.-9、E.-10をE.-1と同様に塗設した試料をそれぞれ試料107, 108, 109, 110とした。これらの試料を実施例1と同様に評価した。

結果を表2に示す。



考 種	明 本	明 本	明 本	明 本	明 本	較 比	較 比
相反則不軌	85	80	77	83		68	55
度	180	181	303	300		100	208
の (I)の 化 合 物	I-1	I-1	I-1	I-1		I-1	I-1
塩化金酸ナトリウムの使用	無	無	有	有		無	有
臭化銀局在相	無	有	有	無		無	無
使用乳剤	Em-2	Em-7	Em-8	Em-10		Em-1	Em-9
試料	102	107	108	110		101	109

表-2の試料102と107及び110と108を比較することにより、均一組成乳剤が、臭化銀局在相を有する乳剤より相反則不軌特性の点で好ましいことがわかる。

試料109と110及び102と101の比較より、塩化金酸ナトリウム増感の場合に特に本発明の増感効果は優れている。

さらに試料101と102及び109と110の比較から塩化金酸ナトリウム増感の場合、特に本発明による相反則不軌改良効果に優れていることがわかる。すなわち、化合物(I)による増感及び相反則不軌改良効果は、特に塩化金酸ナトリウム増感を施してある乳剤で優れることがわかった。

実施例3

実施例1のBMP-1の調製において、(A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更して、平均粒径 $0.71\mu\text{m}$ (立方体の1辺長)、変動係数 $(\sigma/\bar{r})=0.07$ 、塩化銀含有率99.5モル%の単分散立方体乳剤を作成した。この乳剤に対して、チオ硫酸ナトリウム;0.8mg/

とする。

E₋₁₅の調製において、(C液)に(I-1)を 1.4×10^{-3} モル/モルAgXを加えたことのみ異なる乳剤を調製し、これをE₋₁₆とした。

E₋₁₅及びE₋₁₆の増感において、塩化金酸ナトリウム0.3mg/モルAgXを加えることのみ異なる乳剤を調製し、それぞれこれをE₋₁₇、E₋₁₈とした。

次に紙支持体の片面にポリエチレンを、別の面(写真構成層を塗設する側の面)に酸化チタンを含有するポリエチレンをラミネートした支持体上に以下に示す構成の各層を塗設し、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料試料201を作成した。塗布液は下記のごとく調製した。

第1層塗布液

イエローカブラーYY-1; 26.7g、色素画像安定化剤ST-1; 10.0g、ST-2; 6.67g、添加剤HQ-1; 0.67g及び高沸点有機溶媒DNP; 6.67gに酢酸エチル60mlを加え溶解し、この溶液を20%界面活性剤SU-1; 7mlを含有する

モルAgX、SB-5; 6×10^{-4} モル/モルAgX及び増感色素BS-3; 4×10^{-4} モル/モルAgXを用いて65℃で最適に増感した。得られた乳剤をE₋₁₁とする。E₋₁₁の調製において溶液(C液)に(I-1)を 1×10^{-3} モル/モルAgX加えたことのみ異なる乳剤を調製し、これをE₋₁₂とした。

E₋₁₁及びE₋₁₂の増感において塩化金酸ナトリウム1.5mg/モルAgXを加えることのみ異なる乳剤を調製し、それぞれこれをE₋₁₃、E₋₁₄とした。

実施例1のBMP-1の調製について(A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更して、平均粒径 $0.52\mu\text{m}$ (立方体の1辺長として)変動係数 $(\sigma/\bar{r})=0.07$ 、塩化銀含有率99.5モル%の単分散立方体乳剤を作成した。この乳剤に対してチオ硫酸ナトリウム;2.0mg/モルAgX、SB-5; 7×10^{-4} モル/モルAgX及び増感色素RS-7; 7×10^{-4} モル/モルAgXを用いて、67℃で最適に増感した。得られた乳剤をE₋₁₅とした。

10%ゼラチン水溶液220mlに超音波ホモジナイザを用いて乳化分散させてイエローカブラー分散液を作成した。尚分散液には防霉剤(B-1)を添加した。この分散液を下記条件にて作成した青感性ハロゲン化銀乳剤(銀10g含有)と混合し第1層塗布液を調製した。

第2層～第7層塗布液も上記第1層塗布液と同様に調製した。

層	構成	添加量 (g/m ²)
第7層 (保護層)	ゼラチン	1.0
第8層 (紫外線 吸収層)	ゼラチン 紫外線吸収剤(UV-1) 紫外線吸収剤(UV-2) 紫外線吸収剤(UV-3) ステイン防止剤(HQ-1) DNP PVP	0.4 0.10 0.04 0.16 0.01 0.2 0.03



層	構 成	添加量 (g/m ²)
第 5 層 (赤感層)	ゼラチン 赤感性塩臭化銀乳剤 (E _m -9) 銀に換算して シアソカブラー (CC-1) シアソカブラー (CC-2) 色素画像安定剤 (ST-1) ステイン防止剤 (HQ-1) H B S - I D O P	1.00 0.24 0.29 0.10 0.20 0.01 0.20 0.20
第 4 層 (紫外線 吸収層)	ゼラチン 紫外線吸収剤 (UV-1) 紫外線吸収剤 (UV-2) 紫外線吸収剤 (UV-3) ステイン防止剤 (HQ-1) D N P	0.94 0.28 0.09 0.38 0.03 0.40
第 3 層 (緑感層)	ゼラチン 緑感性塩臭化銀乳剤 (E _m -3) 銀に換算して マゼンタカブラー (MM-1) 色素画像安定剤 (ST-3) 色素画像安定剤 (ST-4) 色素画像安定剤 (ST-5) D N P	1.40 0.36 0.35 0.15 0.15 0.15 0.20
第 2 層 (中間層)	ゼラチン ステイン防止剤 (HQ-2) D I D P	1.20 0.12 0.15

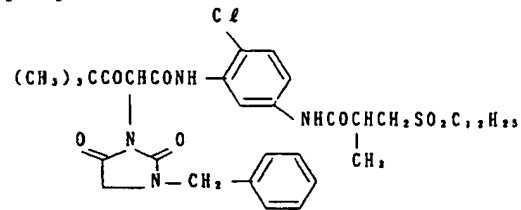


層	構 成	添加量 (g/m ²)
第 1 層 (青感層)	ゼラチン 青感性塩臭化銀乳剤 (E _m -7) 銀に換算して イエローカブラー (YY-1) 色素画像安定剤 (ST-1) 色素画像安定剤 (ST-2) ステイン防止剤 (HQ-1) D N P	1.20 0.30 0.80 0.30 0.20 0.02 0.20
支持体	ポリエチレンラミネート紙	

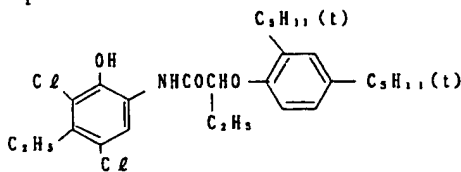
なお、水溶性染料 A I - 1、A I - 2 及び A I - 3 をそれぞれ第 1 層、第 3 層及び第 6 層塗布液に添加した。

尚、使用添加剤の構造は下記の通りである。

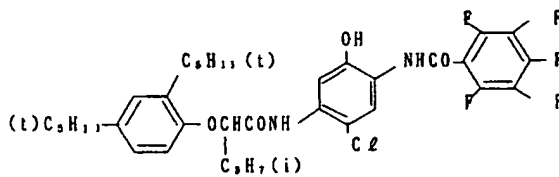
Y Y - 1



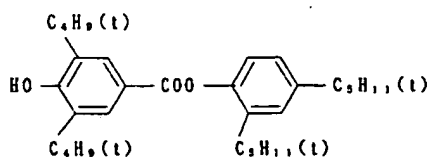
C C - 1



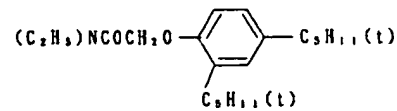
C C - 2



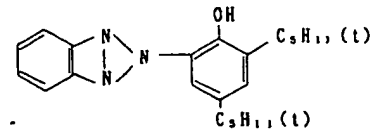
S T - 1



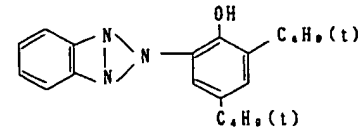
S T - 2



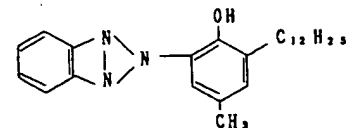
U V - 1



U V - 2

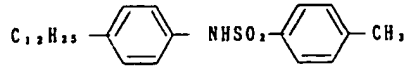


U V - 3

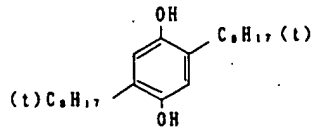


D O P ジオクチルフタレート
D I D P ジイソデシルフタレート
P V P ポリビニルピロリドン

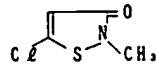
H B S - 1



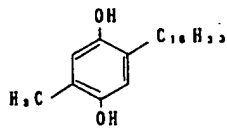
H Q - 1



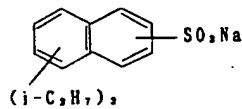
B - 1



H Q - 2



S U - 1

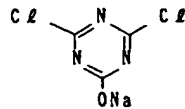


尚、硬膜剤として、H - 2 を第 2 層及び第 4 層に、H - 1 を第 7 層に添加した。

H - 2 $C(CH_2SO_2CH=CH_2)_4$

0.07 g / ml

H - 1

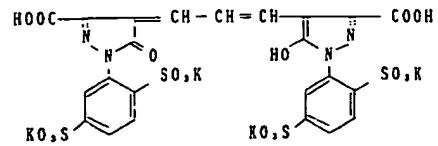


0.05 g / ml

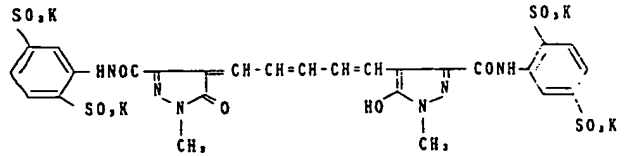
試料 201 において、感光性ハロゲン化銀層に使用の乳剤を表 - 3 のように代える他は同様にして、試料 202 ~ 204 を作成した。



A I - 2



A I - 3



A I - 1

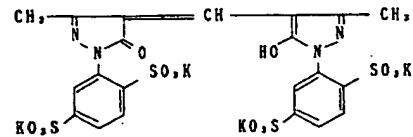


表 - 3

試料	青感性乳剤層	緑感性乳剤層	赤感性乳剤層	本発明化合物 (I)	塩化金酸による増加
201	Em-11	Em-1	Em-15	無	無
202	Em-12	Em-2	Em-16	有	無
203	Em-13	Em-9	Em-17	無	有
204	Em-14	Em-10	Em-18	有	有

こうして得られた試料を用いて、露光を行なうときのフィルタを青色、緑色及び赤色に代える他は、実施例1と同様にして、露光及び処理を行ない、実施例1と同様の評価をおこなった。なお、感度を試料201の感度を100としたときの相対感度で表した。またかぶり濃度は光学濃度計（コニカ製PDA-65）を用いて測定し、試料201の各感色層のかぶり値を0.00として相対評価した。得られた結果を表-4に示す。

表-4

試料		感度	相反則不軌特性	かぶり	備考
201	青感性感色層	100	67	0.00	比較
	緑感性感色層	100		0.00	
	赤感性感色層	100		0.00	
202	青感性感色層	177	82	0.00	本発明
	緑感性感色層	177		0.00	
	赤感性感色層	175		-0.01	
203	青感性感色層	201	56	+0.02	比較
	緑感性感色層	204		+0.02	
	赤感性感色層	203		+0.02	
204	青感性感色層	307	80	+0.01	本発明
	緑感性感色層	306		+0.01	
	赤感性感色層	302		0.00	

表-4 から多層ハロゲン化銀カラー感光材料に

においても本発明の大きな効果が見られる。特に塩化金酸ナトリウムによる化学増感をした試料204においては、同様に増感した比較の試料203に対し、相反則不軌改良効果が顕著であり、なおかつ高感度乳剤が得られた。

すなわち、塩化金酸ナトリウムにより化学増感した試料において本発明は、相反則不軌特性改良に大きな効果を示し、高感度な試料が得られることがわかった。

出願人 コニカ株式会社